

PN - JP63045045 A 19880226
 PD - 1988-02-26
 PR - JP19860188679 19860813
 OPD - 1986-08-13
 TI - (A)
 COMPOSITE STEEL PLATE FOR CAN HAVING EXCELLENT CORROSION RESISTANCE
 IN - (A)
 TERAYAMA KAZUKIYO; OYAGI YASHICHI; TSUKAMOTO YUKIO
 PA - (A)
 NIPPON STEEL CORP
 IC - (A)
 B32B15/08; C25D5/10; C25D5/26

© EPSON CORP.

TI - Composite steel sheet for making cans - is zinc and tin plated on one side and resin and aluminium (alloy) foil laminated on other side
 PR - JP19860188679 19860813
 PN - JP63045045 A 19880226 DW198814 006pp
 - JP5011547B B 19930215 DW199310 B32B15/08 007pp
 PA - (YAWA) NIPPON STEEL CORP
 IC - B32B15/08 ;C25D5/10 ;C25D5/26
 AB - J63045045 Composite steel sheet has a Zn plating layer of 5-20 g/m² thick and then a Sn plating layer 0.5-3 g/m² in thick on the Zn layer, on or over the surface used as the outer side of a formed can, and an organic resin layer 5-10 microns thick and then Al or Al alloy foil of 5-100 microns thick laminated to the organic resin layer, on the surface of the can on the inner side.
 - USE/ADVANTAGE - As cans for drinks, aerosols, liquefied gas, etc. The corrosion resistance on the internal and external surfaces is high. Conventional paint coating is unnecessary.(0/0)
 OPD - 1986-08-13
 AN - 1988-094909 [14]

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-45045

⑬ Int.Cl.⁴B 32 B 15/08
C 25 D 5/10
5/26

識別記号

庁内整理番号

G-2121-4F

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月26日

7325-4K 審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 耐食性に優れた缶用複合鋼板

⑯ 特 願 昭61-188679

⑰ 出 願 昭61(1986)8月13日

⑱ 発 明 者 寺 山 一 清 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式
会社第3技術研究所内⑲ 発 明 者 大 八 木 八 七 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式
会社第3技術研究所内⑲ 発 明 者 塚 本 幸 雄 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式
会社第3技術研究所内

⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉑ 代 理 人 弁理士 吉 島 寧

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性に優れた缶用複合鋼板

2. 特許請求の範囲

(1) 薄鋼板の製缶後に外面となる面にメッキ量

5～20 g/m² の亜鉛メッキ層と、該亜鉛メッキ層の上にメッキ量 0.5～3 g/m² の錫メッキ層を有し、製缶後に内面となる面に厚み 5～100 μm の有機樹脂層と、該有機樹脂層の上に厚み 5～100 μm のアルミニウム若しくはアルミニウム合金箔を積層したことを特徴とする缶用複合鋼板。

(2) 薄鋼板の製缶後に外面となる面にメッキ量

5～20 g/m² の亜鉛メッキ層と、該亜鉛メッキ層の上にメッキ量 0.5～3 g/m² の錫メッキ層を有し、製缶後に内面となる面にメッキ量 1～5 g/m² の錫メッキ層を有する事を特徴とする缶用複合メッキ鋼板。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、絞りあるいは絞り後更にしごきによつて製缶される容器用鋼板に係わり、特に缶外面側の耐食性に優れた容器用鋼板を提供せんとするものである。

(従来の技術)

近年、各種の飲料、エアゾール、液化ガス、コンデンサー、オイルフィルター等の容器用として絞り、あるいは絞り-しごき加工で製缶された缶が多用されている。中でも絞り-しごき缶(Drawn & Ironed 缶、以後 D I 缶と略記する)が急速に増加しており、素材としてアルミニウム、アルミニウム合金、あるいはブリキが主に使用されている。アルミニウムあるいはアルミニウム合金は D I 缶用として優れた素材であるが、価格あるいは強度等の面からブリキも大量に使用されている。

ブリキは錫が高価である所から、価格低減のためになるべくメッキ量の少ないものが用いられており、現在 2.8～5.6 g/m² のメッキ量が一般に採られている。

D I 缶の場合、強度の加工(しごき加工により

缶壁の板厚は $1/2 \sim 1/3$ になる) が施されるため、メッキ層に無数の欠陥が発生する。従つて、耐食性を付与するために塗装が必要である。内面側は用途、即ち内容物が例えば燃料用の液化ガス、コンデンサー、オイル等の容器である場合必づしも塗装を必要としない。一方、各種の飲料あるいはエアゾール用の場合には内面塗装が必要であり、飲料缶では2重塗装を施すのが一般であり、エアゾール缶の場合でも内容物の腐食性によつては2重塗装が施される。

一方、缶外面にもほとんどの場合に塗装が必要であり、無塗装の場合は短時間で発錆し、成品の商品価値が消失する。缶外面の塗装は例えばエアゾール缶の場合加工度が大きく耐食性劣化の大きい缶壁部に対して施され、加工度が小さくメッキ欠陥発生が少ない缶底は塗装を省略する事が多い。しかしメッキ量が $2.8 \sim 5.6 \text{ g/m}^2$ で多くの場合 2.8 g/m^2 と少ないため、乾燥雰囲気にある場合には殆んど問題とならないが、高湿度の雰囲気、あるいは水分が付着する様な環境にある場合には

(問題点を解決するための手段)

本発明の特徴は、缶外面となる薄鋼板の面に耐赤錆性に優れた亜鉛をメッキ量 $5 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 被覆し、その上にD I加工における加工性の向上と製缶後長年にわたつて良好な外観を保持する事を目的としたメッキ量 $0.5 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の錫メッキ層を有し、缶内面となる面には、メッキ量 $2.8 \sim 5.6 \text{ g/m}^2$ の錫メッキ層、または高い耐食性を要する場合には、 $3 \sim 100 \mu\text{m}$ の有機樹脂層を介して厚さ $5 \sim 100 \mu\text{m}$ のアルミ若しくはアルミ合金箔の層を積層せしめた缶用複合鋼板である。

(作用)

以下、本発明をその作用とともに説明する。

亜鉛は鉄よりも電気化学的に卑な金属であり、鉄と組合せると優れた防食効果を発揮する。そのため、亜鉛メッキされた各種の鉄鋼成品が大量に生産され、消費されている。しかし、本発明の対象である缶用素材としては使われていない。これは亜鉛メッキ面が缶内面に使われた場合、亜鉛の腐食が速く容器用としての性能が得られないため

容易に赤錆が発生する。又、塗装を行なつていてもエアゾール缶のように内容物を比較的少量づつ比較的長期間にわたり逐次使用して行く様な物にあつては、使用時に生じる塗膜欠陥部より発錆する事が多い。これ等の問題はメッキ量を大巾に増せば解決するが、その場合錫が高価である所から価格が高くなる。このため、価格上昇なくして赤錆発生を防止出来る被膜が望まれている。

また、缶内面についても内容物によつては高い耐食性が要求され、この様な場合先に述べた如く2重塗装が行なわれている。製缶後に2回塗装を行なう事は缶価格の上昇となるため、1回塗装で必要な耐食性を得る事が出来る素材が求められている。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は缶にした場合の外面の耐食性、特に耐赤錆性を飛躍的に向上せしめることを主とし、缶内面にも高耐食性の被膜を付与した安価な絞り、あるいはD I缶用鋼板を提供することを目的としている。

である。本発明者等は、亜鉛メッキ層が缶外面にあるときは外面は内面に比してはるかにゆるやかな腐食環境にあり、少量の亜鉛メッキ量でもその犠牲防食作用でもつて充分な防錆効果を得る事が出来、亜鉛メッキ層の表層に錫メッキを施すことによりさらに防錆効果が大きくなり、また内面側は従来の錫メッキ、あるいは用途によつてはより高性能の防食被膜を付与する事によつて缶外面及び内面ともに優れた缶用素材が得られることを見出した。

本発明で亜鉛メッキ量を $5 \sim 20 \text{ g/m}^2$ とした理由は 5 g/m^2 未満では必要な耐食性が得られない事と、D I加工におけるしごき工程で缶壁部にかじりと称せられている鋭い線状疵の発生が急増するためである。 20 g/m^2 をこえるメッキ量は必要な耐食性から見て過剰であり不経済である。また亜鉛メッキ層の上に錫メッキを施す理由は加工性の向上、特にD I加工のしごき工程におけるかじり発生の防止にある。

亜鉛メッキ層は、メッキ層のない鋼板表面その

ままたの場合に比して著るしくかじりの発生を抑制する効果があるが充分ではない。連続製缶においては、かじりは製缶数の増加につれてひどくなり、ついには缶の破断を生ずるに至る。亜鉛メッキのみでは連続製缶が可能な缶数が極わめて低く、改善が必要であり、その方法として亜鉛メッキの表面に $0.5 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の錫メッキ層が存在すると極めて有効である。錫メッキ量を $0.5 \sim 3 \text{ g/m}^2$ とした理由は 0.5 g/m^2 未満ではかじり発生防止の効果が小さく、一方 3 g/m^2 でかじりの抑制効果は飽和しこれをこえる量は不必要な量であるばかりでなく、価格上昇が大きいためである。而して、最も望ましいメッキ量は $1 \sim 2 \text{ g/m}^2$ である。

この錫メッキ層は、かじり発生防止の効果のみではなく、亜鉛メッキ層の缶蓋体に対する防食効果を損なう事なく亜鉛メッキ層の腐食を抑制する効果を持ち、長期にわたつて外観の劣化を防ぐ作用がある。

本発明の亜鉛メッキ層を形成する場合のメッキ方法は、現在鉄鋼業その他で実施されている何れ

る。有機樹脂層は鋼蓋体とアルミニウム系の箔とを強固に接合させる機能とアルミニウム系箔による防食作用がなくなつた場合の耐食性保持の機能を持つ事が重要である。又、蓋体の鋼とアルミニウム系箔との間を電気的に絶縁し局部電池作用によるFe又はAlの溶出速度の増大を防ぐ機能を持つ。有機樹脂層はDI加工後にも接着性及び防食被膜としての連続性が保たれる必要がある。この様な性能を持つ有機樹脂として、アクリル系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリオレフィン系等の軟質熱可塑性のものあるいは合成ゴム系接着剤等が好ましい。

有機樹脂層の厚みを $5 \sim 100 \mu\text{m}$ としたのは $5 \mu\text{m}$ 未満では上述の有機樹脂層に必要な機能が得られず、一方 $100 \mu\text{m}$ で接着性能が飽和してそれをこえる厚みは不要なためである。有機樹脂層の厚みは厚い程耐食性被膜として優れているが、DI缶とする場合でも $50 \mu\text{m}$ 以下で十分な性能を得る事が出来る。而して、性能、経済性の面から $15 \sim 30 \mu\text{m}$ の厚みが最も望ましい。有機樹

材の方法によつて行い缶外面となる方の面のみにメッキする。メッキ量のコントロールあるいは加工性の点からは電気メッキが好ましい。片面亜鉛メッキに引き続きその上層に錫メッキを施すが、缶内面側も錫メッキで良い場合には、亜鉛メッキ後に両面に所定量のメッキを同時に施せば良い。而してこの錫メッキは亜鉛メッキ層との密着性に優れている事が必要であり、酸性錫メッキ浴よりもアルカリ性メッキ浴の方が密着性の良いメッキを得易い。両面錫メッキされた鋼板は直ちに水洗、乾燥され現在ブリキに用いられているD.O.S. (Di Octyl Sabacate) 等の油を微量塗油して成品とされるか、必要によつてはメッキ、水洗後稀酸塩処理、クロム酸処理、クロム酸-硝酸塩処理等の後処理を施した後同様にして成品とされる。

缶内面側により高度な耐食性が必要な場合には、缶外面側となる亜鉛メッキ層の上にのみ錫メッキを施し、缶内面側には水洗乾燥、あるいは上述の各種後処理を施した後、有機樹脂を介してアルミニウム若しくはアルミニウム合金箔の層を積層す

脂層の上に積層するアルミニウム系箔は主に3つの重要な機能を持つている。

第1は耐食性である。缶は製缶後エポキシフェノール系塗料あるいはビニル系塗料で塗装され実用に供せられるが、塗膜欠陥が発生した部分においてアルミニウム系箔層が腐食性水溶液、酸素等の蓋体への浸透を防ぎ、Feの溶出を抑制する。

第2は製缶加工性の向上である。耐食性のみの問題であれば下層の有機樹脂層を厚く、例えば $50 \mu\text{m}$ 以上とすればある程度解決する。しかし、DI缶の様に強度の加工が施される場合には樹脂層のみでは樹脂層が成形パンチに付着し易いため、成形された缶がパンチより抜け難くなり高速製缶性を大きく損なう事になる。この様な難点は最表面に金属系の被膜を付与すれば解決するが、耐食性、金属箔自体の加工性、価格等から、アルミニウム系箔が最も適している。

第3は、下層の有機物層の特性を保護する事にある。アルミニウム系箔層はDI加工時に有機樹脂層が剪断力により破壊されるのを防ぎ、層状の

被膜として残存する事を可能にし、それによつて加工後の内面塗装焼成時の加熱（ $170 \sim 210^\circ\text{C}$ ）で下層の有機樹脂層が熔融し、接着力の回復、加工欠陥の修復等に寄与し、健全な被膜に回復するのを助長する重要な役割を有している。

アルミニウム系箔の厚みを $5 \sim 100 \mu\text{m}$ とした理由は $5 \mu\text{m}$ 未満では耐食性向上効果が小さく、一方 $100 \mu\text{m}$ で、耐食性が飽和し、それ以上の厚みの必要がなく経済的にも不利である事による。

この様にして得た複合鋼板の有機樹脂層とアルミニウム系箔層の被膜を持つ面を缶内面として成形された缶は、各種飲料その他腐食性の強い内容物に対しても1回塗装で十分な性能を発揮する。以上の如くにして得た缶用鋼板より製缶したDI缶は缶外面においては無塗装でも優れた耐食性、就中耐錆性を示し、缶内面側が錫メッキの場合には、従来のブリキと耐食性が同等で、缶内面側が有機樹脂-アルミニウム系箔の場合には従来のアルミニウムあるいはブリキより優れた耐食性を持つ。

亜鉛メッキ鋼が缶外面になる様に直径 85 mm の1段目絞り、次いで 65 mm の2段目絞りを行ない、更に缶壁厚が 0.1 mm になる様しごき成形を行なった。この様にして得たDI缶を磷酸ソーダ系の脱脂剤で脱脂した後クロム酸-磷酸系の処理浴で表面処理を施し、缶内面側にエポキシフエノール系の塗料を $80 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ スプレー塗装、 210°C で10分間焼成更にビニル系塗料を $60 \sim 80 \text{ mg/m}^2$ スプレー塗装し 205°C で5分間焼成した。

この様にして得た缶にコーラ系炭酸飲料、レモンライム-クエン酸系炭酸飲料、及び 0.2% 塩化ベンザルコニウムを充填した。この缶を、一つは水道水を入れたプラスチック製容器中に立てて入れ 25°C の恒温室に置いた。又一つは缶を 40°C 、相対湿度 95% の恒温恒湿槽中にそのまま立てて入れた。この様に2通りの方法で保管した場合の各缶の外面腐食の状況を調査した。

また、缶内面の耐食性を調べるため、乾燥した 38°C 恒温室に入れ、内容物中への鉄溶出量、穿

つ。DI加工より軽度な加工の絞り缶に用いる場合は更に優れた性能を発揮する。

なお本発明において缶内面となる側の鋼板面に有機樹脂を介してアルミニウム合金箔を積層する場合には、鋼基体の耐食性の向上、あるいは鋼基体と有機樹脂の接着性をより向上せしめるために、鋼基体表面にクロムメッキ、ニッケルメッキあるいは各種の合金メッキTFS、化成処理、等を行なった後に有機樹脂とアルミニウム系箔を積層するのが好ましい。

以下に本発明の実施例を示す。

実施例1

板厚 0.32 mm の薄鋼板の片面にメッキ量 10 g/m^2 の電気亜鉛メッキを施し、次いで亜鉛メッキ上には錫を 1 g/m^2 、一方の非メッキ面上には錫を 5.6 g/m^2 、電気メッキした。次いで、 45°C の 35 g/L の重クロム酸ソーダを含む水溶液中に浸漬処理、水洗乾燥後 2.5 mg/m^2 のD.O.S.を塗布した。

このメッキ鋼板より 139 mm の円板を打抜き、

孔缶発生数を調べた。その結果を第1表と第2表に示した。

実施例2

板厚 0.30 mm の鋼板の片面にメッキ量 5 g/m^2 の電気亜鉛メッキと、その上にメッキ量 2 g/m^2 の電気錫メッキを行ない、次いで一方の非メッキ面には微量の硫酸を含むクロム酸水溶液中で電解する事によつて付着量が金属クロム 70 mg/m^2 、と付着量がクロムとして 15 mg/m^2 の水和酸化クロム層の2層からなるTFS被膜を下地処理した。この鋼板のクロム被膜付与面に厚み $15 \mu\text{m}$ のマレイン酸変性したポリプロピレン系接着剤を用い、 180°C で厚み $10 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔を接着して積層被膜を形成した。

この鋼板について内面塗装をエポキシフエノール系塗料 $80 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ を塗布し、 210°C で10 min 焼成した以外は、実施例1と同様にしてDI缶を作成し、性能試験に供した。その結果を第1表と第2表に示した。

実施例3

板厚 0.28 mm の鋼板の片面に、メッキ量 15 g/m² の電気亜鉛メッキとその上にメッキ量 0.5 g/m² の電気錫メッキを施し、次いで一方の非メッキ面には厚み 20 μm のポリエステル系接着剤を介して、20 μm のアルミニウム箔を積層した。この鋼板について実施例 2 と同様に、D I 缶を作成し、性能試験に供した。その結果を第 1 表と第 2 表に示した。

比較例 1

板厚 0.32 mm、メッキ量 #25/25 (#25:2.8 g/m²) のブリキより実施例 1 と同様に D I 缶を作成し性能試験を行なった。その結果を第 1 表と第 2 表に示した。

比較例 2

板厚 0.32 mm、メッキ量 #50/50 (#50:5.6 g/m²) のブリキより実施例 1 と同様に D I 缶を作成し、性能試験を行なった。その結果を第 1 表と第 2 表に示した。

比較例 3

板厚 0.32 mm の鋼板の片面にメッキ量 15 g/m²

の電気亜鉛メッキを施し、次いでもう一方の面にメッキ量 5.6 g/m² の電気錫メッキを施した。この鋼板について、実施例 1 と同様に、D I 缶を作成し、性能試験を行なった。その結果を第 1 表と第 2 表に示した。

第 1 表と第 2 表より本発明の缶用鋼板を用いて製缶を行なった場合には缶外面、缶内面のいずれにおいても比較例に比べて耐食性が良好で、特に缶外面の耐食性がすぐれている。

第 1 表 缶外面性能評価結果

特性 試料	製 缶 性 ¹⁾				耐 食 性											
					25℃、水道水浸漬						60℃、RH95% 中					
					赤 錆 ²⁾			変 色 ³⁾			赤 錆 ²⁾			変 色 ³⁾		
	スタート	10 缶目	500 缶目	5000 缶目	1 日後	10 日後	30 日後	1 日後	10 日後	30 日後	7 日	15 日	45 日	7 日	15 日	45 日
実施例 1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
3	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
比較例 1	○	○	○	○	△	x	xx	○	○	△	○	x	xx	○	○	○
2	○	○	○	○	○	△	x	○	○	○	○	△	x	○	○	○
3	○	△	xx	—	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	△	x

1) 製缶性評価点 … かじり発生の程度を評価

○: かじりなし。
 ○: 極わめて浅いかじり、成品として支障なし。
 △: やや鋭いかじり少量、不可。
 x: 深く鋭いかじり多、
 xx: 全全、

2) 赤錆評価点

○: 発錆なし。
 ○: 殆んどなし。
 △: 明瞭に発錆が認められる。
 x: 錆の隆起が認められる。
 xx: 錆の堆積大。

3) 変色

1. 実施例 1, 2, 3, 及び比較例 3 は白又は黒変。
 2. 比較例 2, 3 は黄変又は落出した赤錆の付着。
 ○: 変化なく良好。
 ○: 僅かに変色。
 △: 明瞭に変色、外観上好ましくない。
 x: 全面変色濃い。
 xx: 拭うと剥離する。

第2表 缶内面性能評価結果(38℃貯蔵)

内容物 特性 試料	コーラ系				レモンライム-クエン酸系				塩化ベンザルコニウム			
	穿孔缶発生率(%)			Fe溶出量 12ヶ月	穿孔缶発生率(%)			Fe溶出量 12ヶ月	穿孔缶発生率(%)			Fe溶出量 12ヶ月
	3ヶ月	6ヶ月	12ヶ月		3ヶ月	6ヶ月	12ヶ月		3ヶ月	6ヶ月	12ヶ月	
実施例1	4	25	51	0.25 ppm	0	7	25	0.05 ppm	8	29	73	0.53 ppm
" 2	0	0	0	0.01 "	0	0	0	0.01 ppm	0	0	0	0.02 "
" 3	0	0	0	0.01 "	0	0	0	0.01 "	0	0	0	0.02 "
比較例1	3	27	59	0.23 "	0	7	23	0.15 "	7	31	83	0.51 "
" 2	0	11	31	0.09 "	0	1	13	0.05 "	2	14	76	0.15 "
" 3	0	9	28	0.11 "	0	0	11	0.04 "	1	15	74	0.17 "

(発明の効果)

- 1) 本発明の缶用鋼板は製缶後の缶外面の耐食性が飛躍的に向上し、缶の外面塗装が不要になるのでコストを低下できる。
- 2) 缶内面の耐食性も従来に比べて同等以上で上げられている。

出願人 新日本製鐵株式会社

代理人 弁理士 吉 島 亨

